

Tm³⁺ 掺杂的 LaOF 和 SiO₂ 纳米体系中荧光光谱 温度特性的研究

张喜生¹ 晏春愉¹ 姚陈忠¹ 郑海荣²

(¹ 运城学院物理与电子工程系, 山西 运城 044000
² 陕西师范大学物理与信息技术学院, 陕西 西安 710062)

摘要 研究了不同环境温度下晶体 LaOF 和非晶体 SiO₂ 纳米体系中掺杂 Tm³⁺ 离子的荧光光谱。结果表明, 在 20~300 K 的温度范围内, 荧光谱线的宽度、强度以及谱线位置均随温度的升高而变化。发光离子的局域环境直接影响荧光光谱对环境温度的依赖程度; SiO₂ 中发光离子的荧光寿命受温度影响较小, 而位于晶相环境 LaOF 中离子的荧光寿命则显示较强的温度依赖特性, 在脉冲激光激发条件下, 研究了³H₄ 能级荧光寿命随温度变化的规律。

关键词 材料; 晶相; 荧光光谱; 温度特性; Tm³⁺ 离子; 荧光衰减

中图分类号 O433 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/AOS201131.0316004

Temperature Properties of Fluorescence Spectra in Tm³⁺-Doped LaOF and SiO₂ Nanosystems

Zhang Xisheng¹ Yan Chunyu¹ Yao Chenzhong¹ Zheng Hairong²

(¹ Department of Physics and Technology, Yuncheng University, Yuncheng, Shanxi 044000, China
² College of Physics and Information Technology, Shaanxi Normal University, Xi'an, Shaanxi 710062, China)

Abstract Fluorescence spectra of Tm³⁺-doped LaOF and SiO₂ nanosystems at different temperatures are investigated, which show that line width, intensity of fluorescence and spectra position all change with the increase of temperature in the range of 20~300 K. Dependency on temperature of fluorescence spectra is influenced directly by local environment. Fluorescence lifetime of active ions in SiO₂ uncrystal phase is less affected, while it is largely affected in LaOF crystal phase ambient. The rule reliance upon temperature of ³H₄ lifetime is studied under pulsed laser excitation.

Key words materials; crystal phase; fluorescence spectra; temperature property; Tm³⁺ ions; fluorescence decay

OCIS codes 160.5690; 140.2050; 300.6280; 300.2530

1 引 言

稀土离子的频率上转换效应^[1~4]、非线性光学晶体的倍频效应^[5,6]以及宽带隙半导体材料的直接激发^[7]等是目前获得蓝绿激光输出的有效途径。与其它方法相比,频率上转换发光具有以下优点^[8,9]:可以有效降低光致电离作用引起的基质材料衰退;不需要严格的相位匹配;对激发波长的稳定性要求不高;输出波长具有一定的可调协性等。此外,上转换还更有利于简单、廉价及结构紧凑的小型激光器

系统的发展。有关稀土离子掺杂晶体、玻璃及光纤等材料中的上转换发光现象及机理的研究,已有许多报道^[10~14]。由于三价 Tm³⁺ 离子在可见及红外波段都有着非常吸引人的发射谱线,有着广泛的应用前景,尤其受到关注。位于蓝光区域的¹D₂→³H₄ (约 453 nm)及¹G₄→³H₆ (约 476 nm)跃迁在数据存储、信息技术、激光印刷、彩色显示及医疗等方面具有十分重要的作用。³H₄→³H₆ 跃迁(800 nm 附近)位于“眼睛安全”的波段,可用于激光雷达^[15]、远距

收稿日期: 2010-07-19; 收到修改稿日期: 2010-10-20

基金项目: 运城学院研究生科研启动项目(YQ-2010034)资助课题。

作者简介: 张喜生(1982—),男,硕士,助教,主要从事稀土离子掺杂纳米颗粒发光方面的研究。

E-mail: zhangxi110990@126.com

离传感器及医疗系统中。因此,对 Tm^{3+} 掺杂的晶态和非晶态材料的研究一直吸引着大批学者。

晶相 LaOF 和非晶相 SiO_2 纳米体系,可为发光离子提供两种不同的局域环境。实验研究发现,在单色红色脉冲光源激发下,对于 Tm^{3+} 掺杂的纳米体系,由激发态吸收产生的蓝色上转换荧光依赖于基质的声子能量和局域环境^[16,17],样品环境温度是影响荧光发射和动力学过程的重要因素。文献[17]研究了透明氟氧化物玻璃陶瓷中局域环境对 Tm^{3+} 荧光光谱温度特性的影响,发光离子由于处于同一样品当中,导致不同局域环境下荧光光谱重叠,晶相和非晶相特征不明显。本文选用样品为晶相 LaOF 和非晶相 SiO_2 纳米体系,可以给发光离子提供两种单一的局域环境,从频域和时域两个角度研究了 Tm^{3+} 掺杂的 LaOF 和 SiO_2 纳米体系的荧光发射对温度的依赖性质,讨论了上转换蓝光的最佳抽运波长随温度的变化关系以及选择激发条件下温度变化对荧光衰减过程的影响。

2 实 验

实验所用样品为采用水热烧结法制备的摩尔分数为 1% Tm^{3+} 离子掺杂的 LaOF 和和溶胶-凝胶法制备的 SiO_2 纳米颗粒(均为 30 nm)^[18,19]。光谱学测量在 20~450 K 温度范围内进行。激发光源为脉冲激光器(Quanta Ray Lab-170-Nd³⁺:YAG)抽运的可调谐脉冲染料激光器(Cobra-Stretch D 1800),脉冲宽度为 2 ns,重复频率为 10 Hz。所用激光染料为 DCM 乙醇溶液,输出波长在 602~660 nm 范围内连续可调。样品环境温度由闭路循环制冷器控制(10~450 K 连续可调)。频域荧光信号采集和记录由 CCD 摄谱系统以及 0.75 m 单光栅单色仪和光电倍增管(PMT)等组成。Tektronix TDS 5000B 数字荧光示波器用于时间域荧光衰减过程的测量记录。

3 结果及讨论

3.1 荧光辐射对温度的变化关系

图 1 是在不同环境温度下,抽运波长为 653 nm 时 LaOF 中 Tm^{3+} 的荧光发射谱。位于 453 和 365 nm 处的两个上转换发射带分别对应 $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{F}_4$ 及 $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_6$ 跃迁^[20],800 nm 附近的荧光带对应 $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ 跃迁^[21]。

图 1 表明,在低温条件下,用 653 nm 激光选择

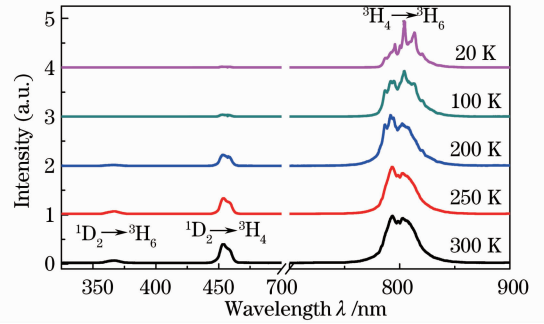


图 1 摩尔分数为 1% Tm^{3+} 掺有 LaOF 纳米晶体在不同温度下的荧光发射谱

Fig. 1 Fluorescence spectra of Tm^{3+} doped (mole fraction is 1%) LaOF nanocrystals under different temperatures

激发 LaOF 晶相结构里的 Tm^{3+} 掺杂离子时,由于无辐射弛豫几率小,源于 $^3\text{H}_4$ 能级荧光谱线显示分立的锐线特征。随着样品环境温度从低温开始逐渐升至室温,谱线由宽带背景上窄而锐的线状谱变成宽带谱。同时,由于声子能量随着温度的升高而增大,吸收过程中的声子辅助变得容易,使得由激发态吸收产生的 $^1\text{D}_2$ 能级的上转换荧光强度增强。频率上转换荧光辐射随温度升高而增强的现象可理解为:由于蓝色上转换辐射的产生机理是基态吸收($^3\text{H}_6 \rightarrow ^3\text{F}_2$)-激发态吸收($^3\text{H}_4 \rightarrow ^1\text{D}_2$),且实现这两步吸收所需要光子能量不同(相差约 400 cm^{-1})。当用单色光进行激发时,需要足够能量的声子辅助以实现荧光上转换。当基质本身的声子能量不足时,升高样品温度可增大声子能量,从而增大声子辅助吸收发生的几率。

图 2 表明,在 20~300 K 温度范围内,当 SiO_2 非晶相里的 Tm^{3+} 离子被激发时, $^3\text{H}_4$ 能级荧光所对应的谱线和强度随温度没有明显变化,但实验过程中发现最大上转换荧光强度所对应的激发波长则依赖于样品的环境温度。当温度为 20 K 时,最大上转换荧光强度所对应的激发波长为 645 nm,而当温度升至室温时,最佳激发波长为 650 nm。这一现象可理解为:在激发态吸收过程中,多重态各子能级上的粒子数布居仍遵从玻耳兹曼分布。温度为 20 K 时,处于 $^3\text{H}_4$ 态的 Tm^{3+} 离子约有 96% 占据较低斯托克斯能级(12561 cm^{-1} , 12570 cm^{-1}),激发态吸收主要通过 $^3\text{H}_4$ 的较低斯托克斯能级向 $^1\text{D}_2$ 能级跃迁产生。上转换谱带的激发谱中心 645 nm 对应 $^3\text{H}_4(i) \rightarrow ^1\text{D}_2(v)$ 的吸收。当样品温度升到 300 K 时,处于 $^3\text{H}_4$ 态上较低斯托克斯能级的粒子数由 20 K 时的 96% 下降到 14%,更多 $^3\text{H}_4$ 态的 Tm^{3+} 离

子通过 $^3\text{H}_4$ (iii), $^3\text{H}_4$ (iv) 等较高的斯托克斯能级向 $^1\text{D}_2$ 能级发生跃迁, 从而使激发谱向长波方向扩展。对应于激发态吸收的谱带中心从 20 K 时的 645 nm 向长波方向移动至室温时的 650 nm 处。

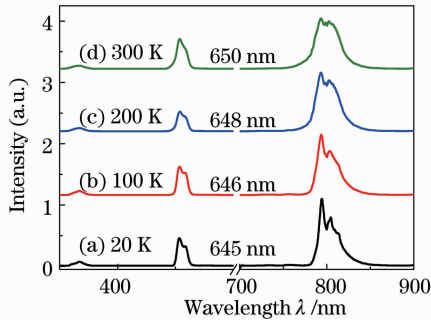


图2 摩尔分数为 1% Tm^{3+} 掺杂 SiO_2 纳米颗粒在不同温度下的荧光发射谱

Fig. 2 Fluorescence spectra Tm^{3+} doped (mole fraction is 1%) SiO_2 nanocrystals under different temperatures

3.2 温度对荧光弛豫的影响

激发态的动力学过程是探测离子局域环境的另一探针, 实际测量荧光寿命由辐射跃迁几率、无辐射跃迁几率以及能量转移速率等因素共同决定。在低浓度样品中, 由于离子之间的相互作用可以忽略, 因而能量转移速率的贡献可不予考虑^[22,23]。图 3 展示的是用波长为 653 nm 和 650 nm 激光分别激发 LaOF 和 SiO_2 纳米颗粒时, $^3\text{H}_4$ 能级荧光强度随时间和温度的变化行为。插图是不同温度下, 用二阶指数衰减函数 $I(t) = A_1 \exp(-t/\tau_1) + A_2 \exp(-t/\tau_2)$ 对 $^3\text{H}_4$

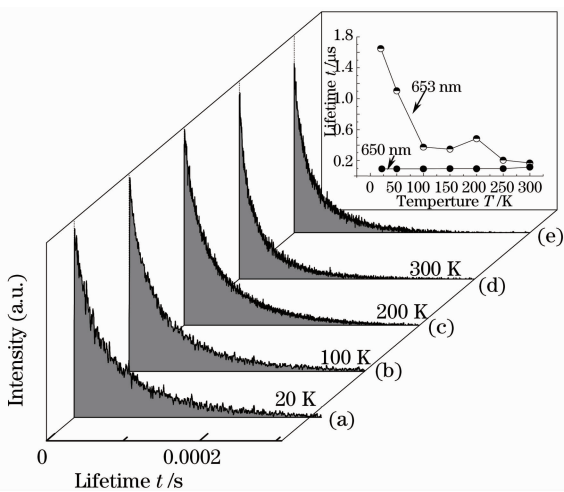


图3 摩尔分数为 1% Tm^{3+} 掺杂 LaOF and SiO_2 纳米颗粒的 $^3\text{H}_4$ 能级荧光辐射在不同温度下的衰减曲线

Fig. 3 Temporal decay of fluorescence emissions from $^3\text{H}_4$ level of Tm^{3+} doped (mole fraction is 1%) LaOF and SiO_2 nanocrystals at different temperatures

能级荧光衰减曲线进行拟合, 并将所得振幅和时间进行加权平均后所得结果^[24]。平均寿命拟合公式为

$$\tau = \sum_i f_i \times \tau_i,$$

式中 $f_i = \frac{A_i \tau_i}{\sum_i A_i \tau_i}$ 为振幅权重。

图 3 为摩尔分数为 1% Tm^{3+} 掺杂 LaOF and SiO_2 纳米颗粒的 $^3\text{H}_4$ 能级荧光辐射在不同温度下的衰减曲线。(a)~(d)相应的激发波长为 653 nm, (e)的激发波长为 650 nm。插图是 $^3\text{H}_4$ 能级荧光寿命的加权平均值随温度变化关系, 相应的激发波长为 653 和 650 nm。结果显示, 当用 653 nm 光子激发 LaOF 晶相里的 Tm^{3+} 离子时, $^3\text{H}_4$ 能级的荧光寿命随温度升高而逐渐减小。而用 650 nm 激发非晶相 SiO_2 里的 Tm^{3+} 离子时, $^3\text{H}_4$ 能级荧光寿命明显减小, 且荧光寿命随温度变化影响不明显。各个温度下, 晶相 LaOF 环境中 Tm^{3+} 离子 $^3\text{H}_4$ 能级荧光寿命均远大于非晶相 SiO_2 中相应能级的荧光寿命。

为了理解图 3 所示荧光寿命对样品环境温度的依赖关系, 引出无辐射弛豫相关的理论。在低浓度 Tm^{3+} 掺杂的样品中, 忽略交叉弛豫辐射跃迁几率的影响, 认为无辐射弛豫对荧光寿命的影响主要来自于多声子弛豫^[24]。多声子弛豫几率

$$A_{NR} = C \exp(\alpha \Delta E) [1 - \exp(-\hbar\omega/kT)]^{-\Delta E/\hbar\omega},$$

式中 ΔE 为荧光辐射能级与其最邻近低能级之间的能量差; $\hbar\omega$ 为声子能量; C 和 α 为与基质有关的参数。

将 LaOF 晶体中的参数值^[25] ($c = 6.6 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$, $\alpha = -5.6 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$, $\hbar\omega = 550 \text{ cm}^{-1}$, $\Delta E = 4537 \text{ cm}^{-1}$) 代入上式, 多声子弛豫几率在 20 K 时为 $15.0 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, 200 K 时为 $43.2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$; 300 K 时为 $198.8 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ 。各温度下的多声子弛豫几率均远小于辐射跃迁几率, 相比之下可忽略不计。图 3 所示的荧光寿命对温度的依赖关系的解释需深入分析相应荧光辐射的发射谱性质, 以探寻 $^3\text{H}_4$ 能级荧光寿命随温度变化的原因。

图 4 为 $^3\text{H}_4$ 能级荧光辐射所相应的发射谱, (a) 和 (b) 相应激发波长为 653 nm, (c) 为 645 nm, (d) 为 650 nm。(a) 和 (c) 相应的环境温度是 20 K, (b) 和 (d) 为 300 K。20 K 时, 653 nm 激发 LaOF 的锐线谱 795, 800, 803.6 和 813 nm 对应于 $^3\text{H}_4$ (ii, iv, i, i) 到 $^3\text{H}_6$ (i, ii, iv, ix) 的跃迁。从 20~300 K, $^3\text{H}_4$ 最低斯托克斯能级 i, ii 粒子数布居从 96% 下降到 14%, 更多的 $^3\text{H}_4$ 态的 Tm^{3+} 离子通过 $^3\text{H}_4$ (iii, iv) 等较高斯托克斯能级向基态 $^3\text{H}_6$ 发生辐射跃迁。谱

带中心向短波方向移动, 荧光谱带积分强度减小。谱线均匀展宽增大, 荧光谱逐渐呈连续带状分布。

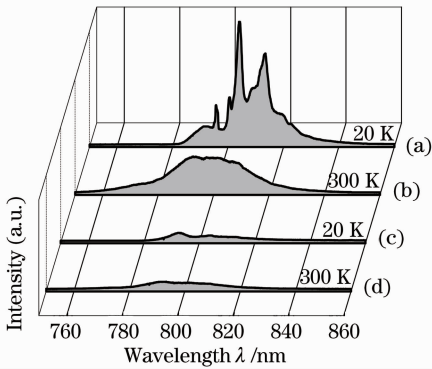


图 4 摩尔分数为 1% Tm^{3+} 掺杂 LaOF 和 SiO_2 纳米颗粒

在不同温度, 不同波长激发下, 3H_4 能级的荧光发射谱

Fig. 4 Fluorescence spectra of 3H_4 state from Tm^{3+} doped (mole fraction is 1%) LaOF and SiO_2 nanocrystals excited with different excitation wavelengths at different temperatures

650 nm 激发 SiO_2 时, 3H_4 能级荧光谱带重心和积分强度随温度升高均没有明显变化, 这是由于非晶相 SiO_2 基质中 Tm^{3+} 离子荧光谱带展宽主要是非均匀展宽及声子展宽, 而非均匀展宽只依赖于发光离子的局域对称性。相对于 LaOF 晶体的声子能量 (550 cm^{-1}) 而言, SiO_2 基质具有较大的声子能量 (1000 cm^{-1}), 因而在 20~300 K 范围内温度升高而对声子能量的影响可忽略不计。由于非晶相 SiO_2 基质中掺杂离子的非均匀展宽占主导地位, 温度升高引发的离子布局变化被基质的非均匀展宽覆盖, 最终导致 SiO_2 环境中 Tm^{3+} 离子的荧光寿命受样品环境温度影响减弱。

4 结 论

讨论了不同环境温度下 LaOF 晶体和 SiO_2 纳米体系中掺杂 Tm^{3+} 离子的荧光光谱的温度特性, 发现光谱对样品环境温度的依赖性质和离子局域环境有关, 晶相环境中的 Tm^{3+} 离子的荧光辐射对温度变化敏感, 而位于非晶相环境中的荧光衰减则基本不受环境温度影响。温度升高, 不仅能引起谱线的宽化, 荧光强度及寿命的变化, 而且引发谱线的移动。在选择激发条件下, 荧光寿命随温度变化所遵从的规律依赖于发光离子的局域环境。

参 考 文 献

1 G. Poirier, F. C. Cassanjes, C. B. de Araujo *et al.*. Optical properties and frequency upconversion fluorescence in a Tm^{3+} -

doped alkali niobium tellurite glass[J]. *J. Appl. Phys.*, 2003, **93**(6): 3259~3263

2 N. Rakov, G. S. Maciel, M. L. Sundheimer *et al.*. Blue upconversion enhancement by a factor of 200 in Tm^{3+} -doped tellurite glass by codoping with Nd^{3+} ions[J]. *J. Appl. Phys.*, 2002, **92**(10): 6337~6339

3 R. Reisfeld, C. K. Jorgensen. Lasers and Excited States of Rare Earths[M]. Berlin: Springer, 1977

4 H. R. Zheng, X. J. Wang, M. J. Dejneka *et al.*. Up-converted emission in Pr^{3+} -doped fluoride nanocrystals-based oxyfluoride glass ceramics[J]. *J. Lumin.*, 2004, **108**(1-4): 395~399

5 P. Zeller, P. Peuser. Efficient, multiwatt, continuous-wave laser operation on the $^4F_{(3/2)}-^4I_{(9/2)}$ transitions of $Nd:YVO_4$ and $Nd:YAG$ [J]. *Opt. Lett.*, 2000, **25**(1): 34~36

6 S. Bjurshagen, D. Evekull, R. Koch. Generation of blue light at 469 nm by efficient frequency doubling of a diode-pumped $Nd:YAG$ laser[J]. *Electron. Lett.*, 2002, **38**(7): 324~325

7 S. Nakamura, G. Fasol. The Blue Laser Diode. GaN Based Light Emitters and Lasers[M]. Berlin: Springer, 1997

8 G. Blasse, B. C. Grabmaier. Luminescent Materials [M]. Berlin: Springer, 1994

9 M. F. Joubert. Photon avalanche upconversion in rare earth laser materials[J]. *Opt. Mater.*, 1999, **11**(2-3): 181~203

10 H. R. Zheng, X. J. Wang. Dynamical processes of Ln^{3+} ions doped in LaF_3 nanocrystals embedded in transparent oxyfluoride glass[J]. *J. Lumin.*, 2006, **119-120**: 153~160

11 G. Ozen, A. Kermaoui. Excited state absorption mechanisms of red to UV and blue conversion luminescence in Tm^{3+} doped fluorophosphate glass[J]. *J. Lumin.*, 1995, **63**(1-2): 85~96

12 A. Vladimir, C. B. Jerez and de Araujo. Dynamics of energy transfer and frequency upconversion in Tm^{3+} doped fluoroindate glass[J]. *J. Appl. Phys.*, 2004, **96**(5): 2530~2534

13 M. Inoluti, F. Hirayama. Influence of energy transfer by the exchange mechanism on donor luminescence [J]. *J. Chem. Phys.*, 1965, **43**(6): 1978~1989

14 S. Guy, M. Malinowski. Dynamics of the high lying excited states of Tm^{3+} ions in YAG[J]. *J. Lumin.*, 1996, **68**(2-4): 115~127

15 D. C. Hanna, R. M. Percival, R. G. Smart *et al.*. Efficient and tunable operation of a Tm -doped fibre laser[J]. *Opt. Commun.*, 1990, **75**(3-4): 283~286

16 H. R. Zheng, D. L. Gao, X. Y. Zhang *et al.*. Fluorescence characteristics of Tm^{3+} in different local environments[J]. *J. Appl. Phys.*, 2008, **104**(1): 013506

17 Gao Dangli, Li Guian, Zhang Xiangyu *et al.*. Influence of local environment on the temperature-dependent fluorescence properties of Tm^{3+} -doped transparent oxyfluoride glass ceramics containing LaF_3 nanocrystals [J]. *Chinese Sci. Bull.*, 2009, **54**(15): 2183~2187

高当丽, 李贵安, 张翔宇等. 局域环境对 Tm^{3+} 掺杂透明氟氧化物玻璃陶瓷荧光光谱温度特性的影响[J]. 科学通报, 2009, **54**(15): 2183~2187

18 Jiang Dong, Hu Xiaoyun, Miao Zhonghai *et al.*. Luminescent properties of Eu^{3+} in nano-matrix of SiO_2 [J]. *Chinese J. Lasers*, 2009, **36**(2): 450~452

江 东, 胡晓云, 苗仲海等. 纳米 SiO_2 基质中 Eu^{3+} 的发光特性 [J]. 中国激光, 2009, **36**(2): 450~452

19 Xu Guangqing, Zheng Zhixiang, Tang Wenming *et al.*. Photoluminescence studies of nanometer Ce^{3+} -doped SiO_2 synthesized by sol-gel method [J]. *Acta Optica Sinica*, 2005, **25**(8): 1082~1086

徐光青, 郑治祥, 汤文明等. 溶胶-凝胶法制备 Ce^{3+} 掺杂纳米 SiO_2 材料光致发光研究 [J]. 光学学报, 2005, **25**(8): 1082~1086

20 S. H. Huang, S. T. Lai, L. R. Lou *et al.*. Upconversion in

- $\text{LaF}_3:\text{Tm}^{3+}$ [J]. *Phys. Rev. B*, 1981, **24**(1): 59~63
- 21 W. T. Carnall, P. R. Fields, J. Morrison *et al.*. Absorption spectrum of Tm^{3+} [J]. *J. Chem. Phys.*, 1970, **52**(8): 4054~4059
- 22 A. F. H. Librantz, L. Gomes. Population inversion between the $^3\text{H}_4$ and the $^3\text{F}_4$ excited states of Tm^{3+} investigated by means of numerical solutions of the rate equations system in Tm^{3+} -doped and Tm^{3+} , Ho^{3+} -codoped fluoride glasses [J]. *J. Lumin.*, 2009, **129**(4): 376~381
- 23 L. S. Bollen, A. Crowley, G. Stodulski *et al.*. Dynamics of the high lying excited states of Tm^{3+} ions in YAG[J]. *J. Lumin.*, 1996, **68**(2-4): 115~127
- 24 K. U. Kumar, V. A. Prathyusha, P. Babu *et al.*. Fluorescence properties of Nd^{3+} -doped tellurite glasses[J]. *Spectrochemical Act. Part A*, 2007, **67**(3-4): 702~708
- 25 A. A. Kaminskii. Crystalline Lasers: Physical Process and Operating Schemes[M]. Florida: CRC. 1996